

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080703

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl. C09K 3/00  
A61L 2/26  
C09K 9/00  
C09K 9/02  
G01J 5/08  
G01K 11/12

(21)Application number : 09-239899

(71)Applicant : NICHYU GIKEN KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.09.1997

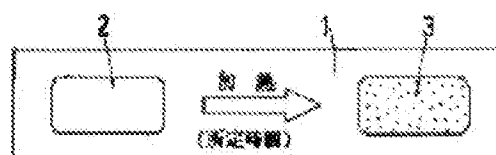
(72)Inventor : MIYATA YOSHIE

## (54) THERMAL COLOR CHANGING COMPOSITION AND INDICATOR FOR DETECTING THERMAL HISTORY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermal color changing composition capable of causing the same color change by heating at a prescribed temperature for a prescribed time without regard to heating conditions of dry and wet heat and to provide an indicator for detecting the thermal history using the thermal color changing composition.

SOLUTION: This thermal color changing composition 2 comprises a bismuth compound and a metallic compound containing water as a compound or/and a metallic complex compound containing water as a compound and a thiourea compound and is capable of indicating that the composition 2 is heated at a prescribed temperature for a prescribed time by an irreversible color change. The indicator for detecting the thermal history is obtained by coating a sheet 1 with the thermal color changing composition 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80703

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 K	3/00	C 0 9 K	3/00 Y
A 6 1 L	2/26	A 6 1 L	2/26 C
C 0 9 K	9/00	C 0 9 K	9/00 E
	9/02		9/02 C
G 0 1 J	5/08	G 0 1 J	5/08 E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-239899

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月4日

(71) 出願人 000232922

日油技研工業株式会社

埼玉県川越市の場新町21番地2

(72) 発明者 宮田 祥江

埼玉県川越市霞ヶ関東2丁目8番12号サン  
ペア203

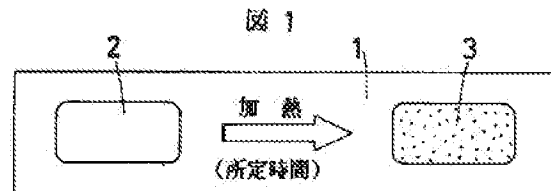
(74) 代理人 弁理士 小宮 良雄

(54) 【発明の名称】 加熱変色性組成物と熱履歴検知用インジケータ

(57) 【要約】

【課題】 乾熱・湿熱の加熱条件を問わず、一定温度と時間の加熱で同一の変色を起こす加熱変色性組成物と、その加熱変色性組成物を使用した熱履歴検知用インジケータを提供する。

【解決手段】 ビスマス化合物と、化合物としての水を含む金属化合物または／および化合物としての水を含む金属錯体化合物と、チオ尿素化合物との加熱変色性組成物は、一定の温度で一定の時間加熱されたことを不可逆的な変色により示す。この加熱変色性組成物2をシート1に塗布し熱履歴検知用インジケータが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス化合物と、化合物としての水を含む金属化合物および化合物としての水を含む金属錯体化合物の少なくとも一方と、チオ尿素化合物とを含む加熱変色性組成物。

【請求項2】 該ビスマス化合物が7～30重量部、該金属化合物および該金属錯体化合物の少なくとも一方が7～30重量部、該チオ尿素化合物が3～10重量部の組成比率であることを特徴とする請求項1に記載の加熱変色性組成物。

【請求項3】 前記ビスマス化合物が、3、2-酸化ビスマス、硝酸水酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性酢酸ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、シュウ酸ビスマス、硫酸ビスマス、塩化ビスマスから選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の加熱変色性組成物。

【請求項4】 前記金属化合物および前記金属錯体化合物が、硝酸コバルト6水和物、硝酸ニッケル6水和物、硝酸アルミニウム9水和物、硝酸クロム9水和物、硝酸鉄9水和物、硝酸コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物または含水物、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物、酸化コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の9水和物、塩化コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物、臭化コバルト6水和物、酢酸コバルト4水和物、塩化コバルト6水和物、シュウ酸コバルト2水和物、塩化コバルトアンモニウム6水和物、硫酸コバルトアンモニウム6水和物および硫酸アンモニウムクロム12水和物から選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の加熱変色性組成物。

【請求項5】 前記チオ尿素化合物が、チオ尿素、1、3-ジメチル-2-チオ尿素、1、3-ジエチル-2-チオ尿素、1、3-ジトリルチオ尿素、2、2-ジトリルチオ尿素、1、3-ジフェニル-2-チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリルチオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、1-フェニル-3-チオセミカルバジド、4-フェニル-3-チオセミカルバジドおよびチオカルボヒドラジドから選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の加熱変色性組成物。

【請求項6】 ビスマス化合物と、化合物としての水を含む金属化合物および化合物としての水を含む金属錯体化合物の少なくとも一方と、チオ尿素化合物とを含む加熱変色性組成物をシート上に有することを特徴とする熱履歴検知用インジケータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一定の温度で一定

の時間加熱されると不可逆的に変色する加熱変色性組成物、およびその加熱変色性組成物で簡便に加熱を検知し記録する熱履歴検知用インジケータに関するものである。熱履歴検知用インジケータは、例えば医療器具、食器の乾燥、殺菌工程の管理、食品のレトルト殺菌の工程確認、加温食品などの品質管理に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】加熱温度や加熱時間の条件を簡易に記録できるものとして、滅菌・殺菌用ケミカルインジケータが知られている。例えば特公平6-81816号公報、特公平4-62746号公報に開示された滅菌・殺菌用ケミカルインジケータは、医療用滅菌および食品用レトルト殺菌の処理工程の管理を目的としており、温度・時間・湿度の付加により変色し、記録が残る。この3つの条件のうち1つが不足していても明瞭に変色しないため、滅菌処理条件以上に高温で長時間の加熱しても乾燥状態であると変色を起こさない。

【0003】一方、病原性大腸菌O-157やサルモネラ菌などによる食中毒の防止対策として、食器を乾燥し、殺菌することにより、衛生管理を行う場合がある。学校給食用の食器等は、湿気や水気の程度に拘わらず、一定温度と一定時間の条件で加熱を施し、乾燥、殺菌処理している。かかる乾燥、殺菌処理であると、上記公報に記載された滅菌・殺菌用ケミカルインジケータを使用しても変色条件が合致しないので、記録が残らない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】滅菌処理、殺菌処理の場合、湿潤状態で加熱するとは限らず、乾燥状態で加熱する場合も多い。にも拘わらず、乾熱、湿熱いずれでも、一定の温度と時間の加熱したとき、それを検知し、不可逆的に記録できる簡便なインジケータは存在しなかった。

【0005】本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、乾熱・湿熱の加熱条件を問わず、一定温度と時間の加熱で同一の変色を起こす加熱変色性組成物と、その加熱変色性組成物を使用した熱履歴検知用インジケータを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ビスマス化合物と、化合物としての水を含む金属化合物または／および化合物としての水を含む金属錯体化合物と、チオ尿素化合物との組成物が一定温度で一定時間の加熱されると、湿潤状態、乾燥状態に拘わらず、同一の色調に変色し、しかもその変色は不可逆である（温度が下降し、時間が経過しても消色しない）ことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち前記目的を達成する本発明の加熱変色性組成物は、ビスマス化合物と、化合物としての水を含む金属化合物および化合物としての水を含む金属錯体化合物の少なくとも一方と、チオ尿素化合物とを含む

でいる。

【0008】加熱変色性組成物の組成比率は、ビスマス化合物が7〜30重量部、水を含む金属化合物および水を含む金属錯体化合物の少なくとも一方が7〜30重量部、該チオ尿素化合物が3〜10重量部であることが好ましい。ビスマス化合物の比率、水を含む金属化合物および水を含む金属錯体化合物の少なくとも一方の化合物の比率、チオ尿素化合物の比率のいずれかが上記した重量部より少ないと加熱後の発色が不十分となり、いずれかが上記した重量部より多いと乾燥加熱の場合と湿潤加熱の

とで、変色温度および変色開始時間が異なり、一定の条件で変色しなくなってしまう。

【0009】ビスマス化合物は、3、2-酸化ビスマス、硝酸水酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性酢酸ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、シュウ酸ビスマス、硫酸ビスマス、塩化ビスマスから選ばれる少なくとも1種類の化合物である。

【0010】化合物としての水を含む金属化合物および化合物としての水を含む金属錯体化合物は、硝酸コバルト6水和物、硝酸ニッケル6水和物、硝酸アルミニウム9水和物、硝酸クロム9水和物、硝酸鉄9水和物、硝酸コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物または含水体、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物、酸化コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の9水和物、塩化コバルトとヘキサメチレンテトラミンとの錯体の10水和物、臭化コバルト6水和物、酢酸コバルト4水和物、塩化コバルト6水和物、シュウ酸コバルト2水和物、塩化コバルトアンモニウム6水和物、硫酸コバルトアンモニウム6水和物および硫酸アンモニウムクロム12水和物から選ばれる少なくとも1種類の化合物である。

【0011】チオ尿素化合物は、チオ尿素、1、3-ジメチル-2-チオ尿素、1、3-ジエチル-2-チオ尿素、1、3-ジトリルチオ尿素、2、2-ジトリルチオ尿素、1、3-ジフェニル-2-チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、トリメチルチオ尿素、トリルチオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、1-フェニル-3-チオセミカルバジド、4-フェニル-3-チオセミカルバジド、チオカルボヒドラジドから選ばれる少なくとも1種類の化合物である。

【0012】加熱変色性組成物は、これを構成する各化合物の組成比率と種類とを、上記の範囲内で種々に変えることにより、任意に調製することができる。尚、加熱変色性組成物には、上記の化合物以外にさらに他の添加剤、例えばカーブックス（商品名、塩野義製薬社製）やタルク、炭酸マグネシウムを加えても良い。

【0013】同じく前記目的を達成する本発明の熱履歴検知用インジケータは、図1に示すように、加熱変色性

組成物2を合成樹脂のバインダでシート1に塗布してある。

【0014】すなわち加熱変色性組成物を、溶剤に溶解した合成樹脂のバインダに混合してインク化し、印刷などによりシート1に塗布してある。合成樹脂のバインダとしては、アクリル系、ポリアミド系、ビニル系、セルロース系、ゴム系の各種ビヒクルが使用でき、市販品として、例えばテトロンメジウム（商品名、十條化工社製）、ラミスター（商品名、東洋インキ製造社製）がある。印刷手法としては、グラビア印刷インク、スクリーン印刷インク、フレキソ印刷が採用できる。シート1としては、天然紙、合成紙、再生紙、合成樹脂フィルム、織布、不織布が使用できる。

【0015】同じく熱履歴検知用インジケータは、図1に示すように、加熱変色性組成物2をシート1上に有している。詳しくは加熱変色性組成物2をシート1の一面の一部に塗布してあり、その同一面の他部に、加熱変色性組成物の発色後の色に相当する標準色3を示してある。そのため、この熱履歴検知用インジケータを一目見れば、加熱変色性組成物2が標準色3まで発色したか否か、すなわち過去に一定温度で一定時間の加熱されたことがあるか確認できる。

【0016】図2に示すように、シート1の前記一面とは裏側の面に粘着層4と、その粘着層4を覆って剝離シート5が設けられていることにより、被検物に容易に貼付けできる。さらに図2に示すように、加熱変色性組成物2および標準色3の上を透明シート6で覆うことにより加熱変色性組成物2や標準色3の脱落、吸湿、変質、色変わりを防ぐことができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0018】実施例1

配合表1にしたがって秤量した加熱変色性組成物とインクビヒクルの各成分を粉碎、混練し、インジケータ用のインクを得た。これをポリプロピレン合成紙に印刷し、加熱変色性組成物による表示部が茶色の熱履歴検知用インジケータを得た。これを80℃の湯中に20分間浸したところ、表示部が茶色に変色した。また、80℃の恒温槽に20分間入れたところ、表示部が茶色に変色した。このインジケータは乾燥状態、湿潤状態を問わず、同じ温度・時間条件で同一の変色を起こした。

【0019】

【表1】

5  
配合表 1

成 分	成分比(%)
硝酸水酸化ビスマス	10
硝酸コバルトとヘキサメチレンテトラミンの錯体	15
1-フェニル-2-チオ尿素	5
塩基性炭酸マグネシウム	4
ハイセットマツト	38
ミネラルスピリット	28

## \*【0020】実施例2~7

実施例1に準じ、実施例2から7の熱履歴検知用インジケータを製造するための加熱変色性組成物とインクビヒクルの配合表2を示す。これをポリプロピレン合成紙に印刷して熱履歴検知用インジケータを得た。これらの熱履歴検知用インジケータを湯中に浸漬し、また恒温槽に入れたところ、同種の熱履歴検知用インジケータは同一温度、同一時間で加熱変色性組成物の印刷されている表示部が変色した。配合表2には、加熱変色性組成物の

10 色、変色条件、加熱後の色を記載してある。

【0021】

【表2】

\*  
配合表 2

成 分 (％)		実 施 例					
		2	3	4	5	6	7
3,2-酸化ビスマス		10	—	—	10	—	—
塩基性炭酸ビスマス		—	12	14	—	8	11
硝酸クロム9水和物		8	—	—	—	3	6
硝酸ニッケル6水和物		—	12	10	—	—	—
硝酸コバルトと硝酸ニッケルとヘキサメチレンテトラミンの錯体		—	—	—	10	6	—
塩化コバルトアンモニウム6水和物		—	—	—	—	—	5
2,2-ジトリルチオ尿素		12	5	—	5	—	—
エチレンチオ尿素		—	—	6	—	10	4
ラミスター		40	36	—	43	40	—
ハイセットマツトメジウム		—	—	48	—	—	50
ビヒクル用有機溶剤		28	30	20	30	30	20
タルク		2	—	—	—	3	—
炭酸マグネシウム		—	5	2	2	—	4
変 色 条 件	度(℃)	90	95	80	70	75	60
	時間min.	5	5	30	120	50	1週間
加 熱 変 色	加 熱 前	薄緑	グリーン	グリーン	桜色	桜色	薄緑
組成物の色	加 熱 後	褐色	褐色	褐色	茶色	茶色	褐色

## 【0022】比較例1

配合表3に記載された加熱変色性組成物とインクビヒクルの各成分を粉砕、混練し、インジケータ用のインクを得た。これをポリプロピレン合成紙に印刷し、加熱変色性組成物による表示部がクリーム色の熱履歴検知用インジケータを得た。この熱履歴検知用インジケータを95℃の湯中に20分間浸したところ、表示部が茶色に変色した。しかし95℃の恒温槽に20分間入れたが、表示

部は変色しなかった。この比較例1の熱履歴検知用インジケータは湿熱では変色するが、乾熱であると同一温度、同一時間の加熱でも条件で変色しない。

【0023】

【表3】

配合表 3

成 分	成分比(%)
硝酸水酸化ビスマス	15
1-フェニル-2-チオ尿素	12
塩基性炭酸マグネシウム	4
ハイセットマツト	40
ミネラルスピリット	29

【0024】

【発明の効果】以上、詳説したように本発明を適用する加熱変色性組成物は、乾熱・湿熱の加熱条件を問わず、一定温度と時間の加熱で同一の変色を不可逆的に起こすものである。

【0025】したがって、この加熱変色性組成物を使用\*

した本発明の熱履歴検知用インジケータは乾燥状態、湿潤状態を問わず使用でき、一定の温度と時間の加熱があれば変色し、その記録が残るものである。食器の乾燥、殺菌工程の確認や食品の長期加温時における品質管理、医療器具の加熱殺菌等の際、湿潤状態での加熱処理に限らず、乾燥状態での加熱処理でも、この熱履歴検知用インジケータを食器等の被検物に貼付しておけば、一定の温度と時間の加熱したこと、すなわち殺菌などの処理状態を容易に検知し、それを半永久的に記録できるため、これらの工程確認、管理に有効である。

【図面の簡単な説明】

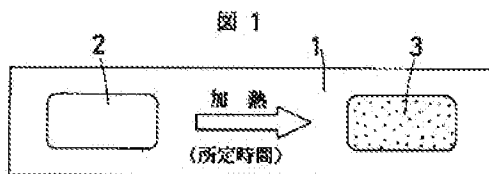
【図1】本発明を適用する熱履歴検知用インジケータの一実施例の平面図である。

【図2】本発明を適用する熱履歴検知用インジケータの一実施例の断面図である。

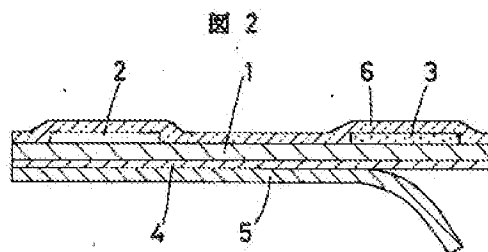
【符号の説明】

1はシート、2は加熱変色性組成物、3は標準色、4は粘着層、5は剥離シート、6は透明シートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G01K 11/12

識別記号

F1

G01K 11/12

Q